

原子级制造专题

L型铌酸锂超表面工艺优化研究

姚雪盈¹ 常文瑶^{1,2} 郭子瑞¹ 李健梅^{1*} 郭阳² 顾长志^{2*}

(1. 燕山大学 理学院 河北 066000; 2. 中国科学院物理研究所 北京凝聚态物理国家实验室 北京 100190)

Research on Process Optimization of L-Shaped Lithium Niobate Metasurfaces

YAO Xueying¹, CHANG Wenyao^{1,2}, GUO Zirui¹, LI Jianmei^{1*}, GUO Yang², GU Changzhi^{2*}

(1. School of Science, Yanshan University, Hebei 066000, China; 2. Beijing National Laboratory for Condensed Matter Physics, Institute of Physics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract Lithium niobate on insulator (LNOI) combines the excellent linear and nonlinear optical properties of lithium niobate (LiNbO_3) crystals with advantages of facile photonic device processing and integration, and is considered as one of the potential platforms for integrated optics. In this study, we fabricated an L-shaped LNOI metasurface structure by an inductively coupled plasma reactive ion etching system (ICP-RIE) system, and proposed an optimization strategy to enhance the traditional process. The method involves correcting the exposure pattern to precisely control the L shape, reducing the coating rate to improve mask density and uniformity, and adjusting etching gas composition by introducing hydrogen to eliminate the by-products of the sample. The experimental results show that this optimized process significantly improves the surface flatness of the L structure, increases the sidewall steepness, and ensures the dimensional conformity with the theoretical design. The second harmonic generation (SHG) intensity is approximately five times higher than that of LNOI. This study promotes the development of the preparation and integration technology of lithium niobate crystal optical components.

Keywords Lithium niobate, Meta atoms, Nonlinear metasurfaces, Micro and nano fabrication techniques

摘要 绝缘体上的铌酸锂(LNOI)兼具铌酸锂(LiNbO_3)晶体优秀的线性和非线性光学性质,及易于光子器件加工和集成的特性,被认为是集成光学的潜在平台之一。研究通过电感耦合等离子体反应离子刻蚀系统(ICP-RIE)制备了一种L型LNOI超表面结构,基于传统工艺步骤进一步提出了优化策略。主要包括,修正曝光图形,精准调控L形状;降低镀膜速率,提升掩膜的致密性与均匀性;调整刻蚀气体成分,引入氢气,消除样品副产物。实验结果表明,此优化工艺使L结构表面平整度显著改善、侧壁陡直度提高,尺寸符合理论设计。其二次谐波产生(SHG)强度相比LNOI大约提高5倍。该研究将推动铌酸锂晶体光学元件制备和集成技术的发展。

关键词 铌酸锂 超构原子 非线性超表面 微纳米加工技术

中图分类号: O437.1

文献标识码: A

doi: 10.13922/j.cnki.cjvst.202504003

铌酸锂(LiNbO_3)是一种具有良好的电光、非线性光学^[1]和物理化学性质稳定的多功能材料,是制造频率转换器、电光调制器等多种功能型器件的重要材料。与此同时,超表面在微纳光学领域取得快速发展。超表面是亚波长超构原子周期或者随机

组合排列而成的人工微纳结构^[2],具有许多自然界材料不具备的奇异物理光学特性。在过去十几年,超表面集成 LiNbO_3 晶体,极大促进了该晶体在非线性光学领域的应用和发展^[3]。在这期间,商用绝缘体上的铌酸锂(LNOI)的出现,极大地推动了

收稿日期: 2025-04-07

基金项目: 国家重点研发计划项目(2024YFA1207704); 国家自然科学基金项目(92265110; 62174179); 河北省教育厅科学研究项目(QN2024128); 中国科学院战略性先导科技专项项目(XDB33020200)

* 联系人: E-mail: jianmeili@ysu.edu.cn; czgu@iphy.ac.cn

LiNbO₃ 集成光子学^[4]的发展。然而,由于 LiNbO₃ 的金属氧化物的化学性质,导致铌酸锂超表面的超构原子制备存在诸多难题^[5]:其一,非垂直侧壁。Fedotova A 等^[6]制备铌酸锂超表面结构的侧壁相对于表面法线存在 20° 夹角。这是由于随着 LiNbO₃ 刻蚀深度的增加,不利于反应离子穿透结构间隙,导致非垂直侧壁的形成。其二,结构表面粗糙。Zhang X T 等^[7]实际制备的样品结构偏离理想的圆台形状,存在表面粗糙的问题。其原因在电感耦合等离子体(ICP)干法刻蚀^[8]的过程中,能量分布不均或局部电荷积累等因素会造成离子轰击不均匀,导致表面粗糙^[9]。目前,针对非垂直侧壁的现象,Lin J 等^[10]通过调节 Cl₂/H₂ 的比例去除 PCl_x 和 InCl_x 产物,以实现垂直侧壁。在此基础上,Guilet S 等^[11]提出 Cl₂/H₂ 比是控制蚀刻机理的主要参数,并成功制备出大于 5 μm 刻蚀深度的 InGa(Al)As/InP 垂直侧壁结构。针对结构表面粗糙的现象,Wieczorek A 等^[12]在最佳气体比例 Cl₂/CH₄/H₂=10/18/12 sccm 的条件下,制备出约为 3 μm InP/InGaAsP 和大于 4.7 μm InP 的表面光滑结构。

在本研究中,基于电感耦合等离子体反应离子刻蚀(ICP-RIE)微纳米加工技术,提出了修正曝光图形、降低镀膜速率以及调整刻蚀气体成分的工艺优化策略。优化前后 LNOI 超表面(LNMS)扫描电子显微镜(SEM)图对比表明优化工艺明显提高了结构的表面平整度、致密性和侧壁陡直性。SHG 系统进一步表征发现 L 型 LNMS 倍频强度比 LNOI 提高了近 5 倍。此次工艺优化的成果为后续制备出良好性能的 LiNbO₃ 微纳结构提供了新方案,促进了 LiNbO₃ 光子集成的发展。

1 实验

1.1 实验装置

ICP-RIE 的工作原理(如图 1),该系统主要包括:13.56 MHz 射频源、电感线圈、进气口以及样品台。其在传统反应离子刻蚀技术(RIE)的基础上新增了一个射频功率源(ICP 源),通过感应线圈将新增的射频功率从外部耦合,进入等离子体的发生腔内,使等离子体的产生与刻蚀区分开来。也就是,利用一个较高的射频功率使自由电子在等离子体产生区域内高速回旋运动,增加其电离概率。同时,接通样品台基板的射频源(与 ICP 端射频源区分,通常

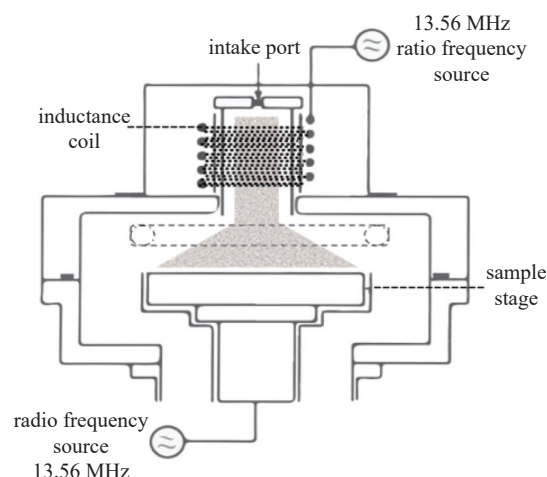


图1 电感耦合等离子体反应离子刻蚀系统的示意图

Fig. 1 Schematic diagram of induction coupling plasma-reactive ion etching system

被称为 RIE 源)则可以独立地输入功率,从而实现加速自偏置电压的独立控制。

ICP-RIE 是一种更优化的 RIE 刻蚀技术,通过分立的射频源分别控制等离子体的激发与刻蚀,来实现高密度、低能量的等离子体,具有低损伤、在低压下可保持较高刻蚀速率等优点。该技术广泛应用于多种材料及器件的加工与制造,例如在半导体领域,硅、砷化镓等常用于制造晶体管、电极等集成电路元件;二氧化硅、氮化硅等介质材料,用于光刻掩膜和微机电系统(MEMS)部件的制备;铝、铜等金属材料,可用于集成电路金属互连结构的制备。其刻蚀精度可达纳米量级,能够确保结构尺寸符合理论设计要求。

1.2 工艺流程

L 型 LiNbO₃ 纳米柱超表面的具体加工流程,如图 2 所示。

(a)旋涂光刻胶:在清洁的 LiNbO₃ 薄膜样片表面以 2000 转的速率旋涂一层 PMMA 495A5 电子束光刻胶,厚度约为 300 nm,在 180℃ 下烘烤固化。

(b)电子束曝光:将样品放入电子束曝光系统(6300FS, JEOL)中进行曝光,制备所需图案。然后,浸没在显影液(MIBK 和 IPA 比例为 1:3 的混合液)中显影 1 min,再用 IPA 进行定影获取 L 型图案。

(c)沉积金属掩膜:通过电子束蒸发(EBD)在 L 型图案上沉积 80 nm 的铬(Cr)掩膜层,使 Cr 填充至形成的空洞和覆盖在结构表面。沉积速率设置为 1 Å/s。

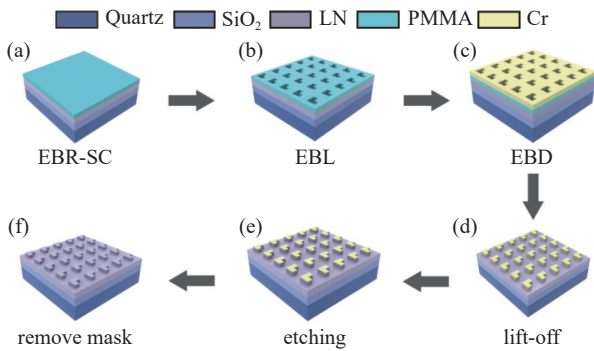


图2 LNMS 的纳米制造工艺流程图。(a)电子束曝光胶旋涂, (b)电子束曝光, (c)电子束沉积, (d)溶脱工艺, (e)刻蚀工艺, (f)去除掩膜

Fig. 2 Flow chart of the nano-manufacturing process for LN-MS. (a) Electron Beam Resist Spin-coating (EBR-SC), (b) electron Beam Lithography (EBL), (c) electron Beam Deposition (EBD), (d) lift-off, (e) etching, (f) remove mask

(d)溶脱工艺: 将生长结束样品放入干净的烧杯中, 加入丙酮溶液, 随后将烧杯放入超声装置中超声 1 min, 去除掩膜, 得到图案化的金属 Cr 掩膜。

(e)刻蚀工艺: 使用 ICP-RIE 设备对样品进行刻蚀。采用由氯基气体(BCl_3 和 Cl_2)与甲烷(CH_4)组成的混合气体协同作用, 将 L 形状图案从 Cr 层移至 LiNbO_3 层。

(f)去除残余的铬掩膜: 使用去铬液, 去除剩余的 Cr 掩膜, 得到周期性 L 型 LNMS 样品。

经上述工艺流程后, 利用 SEM 表征样品结构及形貌。图 3 的结构 SEM 正视和 45°俯视图表明样品存在较为明显的问题: L 型特征不明显, 钝化严重, 且附近存在许多副产物。这些问题极大地降低超表面的质量, 无法达到 LNMS 设计的优异性能,

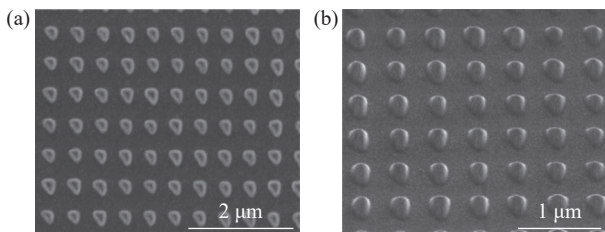


图3 工艺优化前 L 型结构 SEM 图。(a)样品俯视图, (b)样品倾斜 45°俯视图

Fig. 3 SEM images of the L-shaped structure before process optimization. (a) Top view of the sample, (b) top view of the sample at a 45° tilt

阻碍 LiNbO_3 集成化发展。为了提高样品质量, 开展对工艺优化策略的探索是至关重要的。

2 结果与讨论

2.1 工艺优化流程

为有效解决上述样品所呈现的诸如 L 型特征不明显、掩膜致密性差等一系列问题, 对现有工艺深入分析, 提出了工艺优化策略。具体包括以下三方面: 其一, 修正曝光图形, 精准调控样品的 L 形状。其二, 降低镀膜速率, 提升掩膜的致密性与均匀性。其三, 调整刻蚀气体成分, 确保样品副产物的消除。图 4(a)是利用电子束光刻(EBL)进行曝光后, 所观察到的样品 SEM 图。图 4(a)插图为原始输入曝光的图形, 几何尺寸分别为边长 $w=230 \text{ nm}$ 和破缺部分 $p=110 \text{ nm}$ 组成的 L 图形。由于邻近效应, 图中出现了曝光图形发生畸变, 直角变圆角的现象。为了减小畸变现象, 通过改变曝光形状进行校正。此方法在一定的曝光条件下, 通过改变图形形状使曝光后的图形达到理想结构。随着距离的增加, 邻近效应的影响呈现指数衰减的趋势, 所以对图形形状做较小的改变就可实现修正效果。为了校正邻近效应, 引入正方形对曝光图形边角处进行尺寸修正。中心部分正方形的几何尺寸为 $r=34 \text{ nm}$, 其余部分为 $t=44 \text{ nm}$, 图 4(b)插图优化后输入曝光的图形。经修改超构原子 L 形状后, 图 4(b)呈现的最终曝光图形符合理论预期结果, 这也验证了提出的修正曝光图形这一工艺优化策略的合理性与正确性。

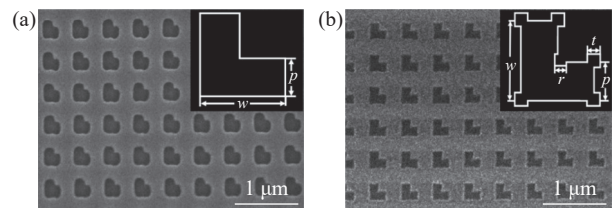


图4 修正曝光图形前后的 SEM 图对比。(a)未经修正曝光的样品俯视图。插图: 起初输入的 L 形状及其尺寸, (b) 经修正曝光的样品俯视图。插图: 优化曝光图形后的形状及尺寸

Fig. 4 Comparison of SEM images before and after exposure pattern correction. (a) Top-view of the sample without corrected exposure, Inset: The initially input L-shape and its dimensions, (b) top-view of the sample with corrected exposure, Inset: The shape and dimensions of the optimized exposure pattern

图5展示的是利用EBD在不同镀膜速率下,沉积Cr掩膜层的SEM俯视图。在蒸发沉积过程中,沉积速率会通过影响薄膜成核所达到的过饱和度,进而影响成核取向。如图5(a)所示,当镀膜速率较快时,掩膜出现致密性与均匀性不佳的情况。鉴于此结果,提出通过降低镀膜速率来优化镀膜工艺的策略。如图5(b)所示,降低镀膜速率后,L型样品的掩膜致密性与均匀性有所提高,单个谐振单元边界更平直,表面缺陷更少。这充分表明了降低镀膜速率工艺优化策略在LiNbO₃超表面制备过程中的重要性与必要性。

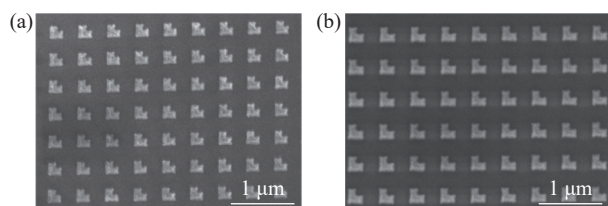


图5 降低镀膜速率前后的SEM图对比。(a)镀膜速率较快的样品俯视图,(b)降低镀膜速率后的样品俯视图

Fig. 5 Comparison of SEM images before and after reducing the coating rate. (a) Top view of the sample with a relatively fast coating rate, (b) top view of the sample after reducing the coating rate

此外,确保副产物的消除也是优化过程中不可忽略的重要问题。图6(a)为使用氯基气体与甲烷组成的混合气体刻蚀后,观察的样品SEM图。可以明显地看到NbCl、NbCl₃等副产物生成的现象,这些副产物将会影响样品的质量与性能。为有效抑制副产物的生成,引入氢气作为解决该问题的关键变量。引入氢气后,通过以氯基气体为主要刻蚀气体,氢气、甲烷为辅助气体的协同作用下进行刻蚀,并观察样品的形貌变化。如图6(b)所示,样品表面的副产物明显减少,结构表面更加平整、干净,侧壁更加平滑、陡直。该结果表明氢气的引入成功抑制了副产物的生成,显著提升了样品质量,这证明了该工艺优化策略的有效性和可行性,为后续纳米制造工艺的进一步完善提供了重要的实践依据和技术支撑。

通过上述三步工艺的优化后,最终制备的样品形貌如图7所示。可以直观观察到,L型LiNbO₃柱结构表面形貌显著改善、尺寸符合理论预期设计且侧壁呈现陡直的理想状态。该工作证明了这一系列工艺优化方案的科学性与有效性,在LNMS制备

工艺中展现出极高的应用价值。这不仅为后续LiNbO₃相关器件的研发和制造提供了可靠的工艺基础,也为推动该领域的技术进步和产业发展提供了有力支撑。

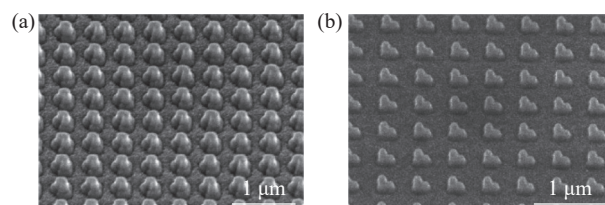


图6 加入氢气前后的SEM图对比。(a)未加入氢气的样品倾斜45°俯视图,(b)加入氢气后的样品倾斜45°俯视图

Fig. 6 Comparison of SEM images before and after the addition of hydrogen. (a) Oblique top view of the sample at an angle of 45° without hydrogen added, (b) oblique top view of the sample at an angle of 45° after hydrogen addition

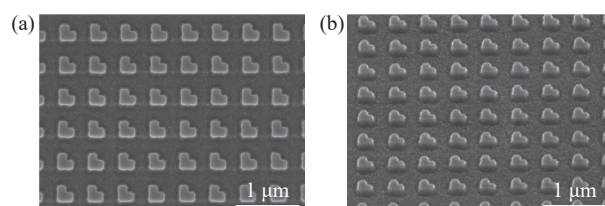


图7 样品工艺优化后L型结构的SEM图。(a)样品俯视图,(b)样品倾斜45°俯视图

Fig. 7 SEM images of the L-shaped structure of the sample after process optimization. (a) Top view of the sample, (b) oblique top view of the sample at an angle of 45°

2.2 L-型样品表征

作者进一步对优化后的样品开展了光学性能测试,图8(a)为数值模拟的L型超表面的透射谱,从图可以看出共振峰位在800 nm左右。图8(b)是实验测量样品的透射谱,共振峰位在800 nm处。实验与模拟的透射谱对比结果显示了实验与理论共振峰位吻合较好。用自制的非线性光学测量系统分别表征了LNMS和LNOI的SHG强度。该系统由中心波长为800 nm、重复率为1 kHz、脉冲宽度为120 fs的激光激发。在图8(c)显示的倍频强度随偏振角度的变化关系中,可以观察到在相同面积下,LNMS的倍频强度约为LNOI的5倍,展示了经过工艺优化后的L型LNMS在增强倍频过程中发挥的关键作用。如图8(d)展示了LNMS的二次谐波强度随泵浦功率的函数关系,SHG光子数随着平

均泵浦功率的增加呈二次关系,表明此过程为二阶非线性过程。综上所述,通过上述的样品光谱表征,

不仅证实了 L 型样品具备良好的质量,还凸显了此次工艺优化策略的高精确性。

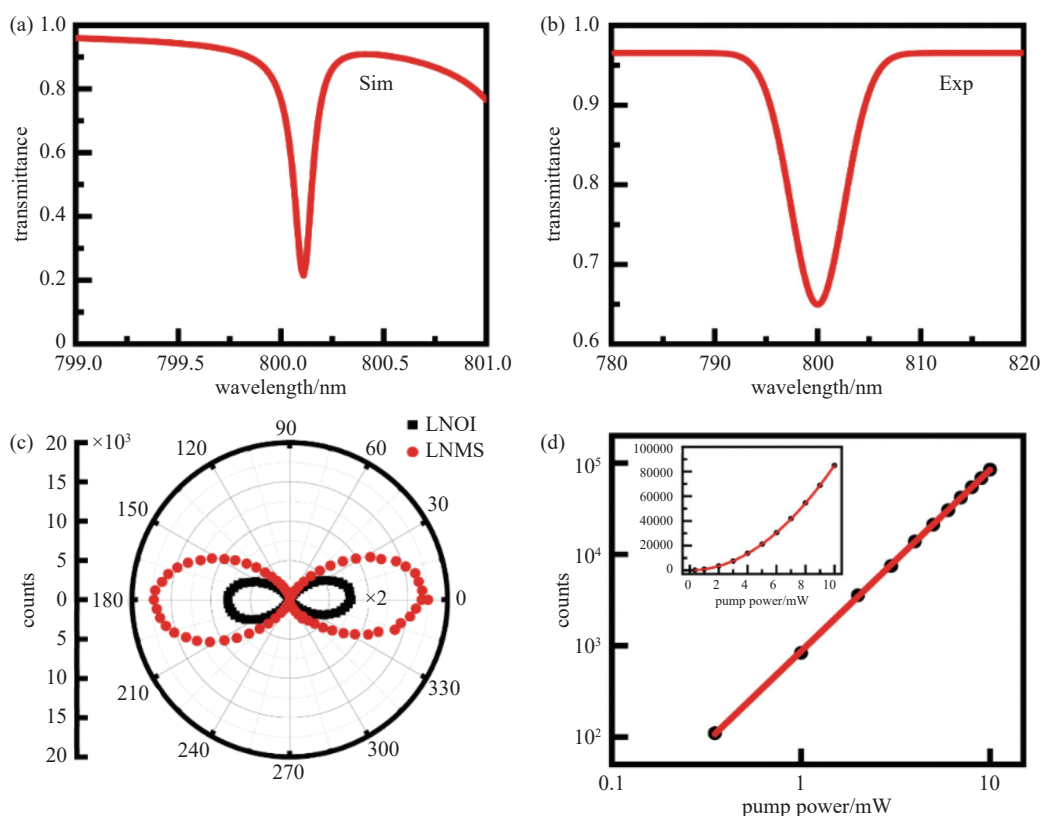


图8 L 型 LNMS 的非线性光学性质。(a)L 型 LNMS 的计算透射光谱,(b)LNMS 的实验测量透射光谱,(c)LNMS(红点)和 LNOI(黑色方形)的倍频强度与偏振角度的依赖关系,(d)SH 信号的对数功率依赖性,泵浦功率范围为 1 mW 至 10 mW,拟合斜率大约为 2。左侧插图:SHG 光子数与增加的激发平均泵浦功率的平方关系

Fig. 8 The nonlinear optical properties of the L-shaped LNMS. (a) The calculated transmission spectrum of the L-shaped LNMS, (b) the experimentally measured transmission spectrum of the LNMS, (c) the dependence of the second-harmonic intensity on the polarization angle for the LNMS (red dots) and LNOI (black squares), (d) log-plot power dependence of the SH signal with a pump power ranging from 1 mW to 10 mW, and the fitting slope is approximately 2. The number of SHG photons indicate a squared relationship with the increasing excited average pump power (as shown in the left inset)

3 结论

本文基于 ICP-RIE 技术,提出了加工制备 LNMS 的工艺优化方案,主要包括修正曝光图形、降低镀膜速率以及调整刻蚀气体成分的综合性优化策略。通过一系列的操作与处理后,L 型 LiNbO_3 柱结构的表面形貌得到了大幅度的改善,侧壁呈现出陡直的理想状态,这对提升 LNMS 的性能具有重要意义。随后表征了 LNMS 和 LNOI 的 SHG 性能,结果发现,与 LNOI 相比,LNMS 的倍频强度提高了大约 5 倍。本研究实现了微纳尺度超构原子的精准制备,为提高 LNMS 的品质与性能提供了有力的技术支持。同时,也为微纳尺度高性能、高密度电光器件制造

与集成光子学发展等奠定了夯实的基础,具有重要的指导和实践价值。

参 考 文 献

- [1] Gao F B, Ren M X, Zheng D H, et al. Long-lived lithium niobate: history and progress[J]. *Jouranal of Synthetic Crystals*, 2021, 50(7): 1183–1199 (高博锋, 任梦昕, 郑大怀, 等. 铌酸锂的耄耋之路: 历史与若干进展 [J]. *人工晶体学报*, 2021, 50(7): 1183–1199 (in Chinese))
- [2] Liu Y M, Zhang X. Metamaterials: a new frontier of science and technology[J]. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(5): 2494–2507
- [3] Qu L, Wu W, Cai W, et al. Second harmonic generation in lithium niobate on insulator[J]. *Laser & Photonics Re-*

- views, 2025, 19(11): 2401928
- [4] Tian X H, Shang M H, Zhu S N, et al. Lithium niobate based photonic quantum devices and integration technology: opportunities and challenges[J]. *Physics*, 2023, 52(8): 534–541 (田晓慧, 尚鸣昊, 祝世宁, 等. 铌酸锂基光量子器件与集成技术: 机遇与挑战 [J]. *物理*, 2023, 52(8): 534–541 (in Chinese))
- [5] Zhu D, Shao L B, Yu M J, et al. Integrated photonics on thin-film lithium niobate[J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2021, 13(2): 242–352
- [6] Fedotova A, Younesi M, Sautter J, et al. Second-harmonic generation in resonant nonlinear metasurfaces based on lithium niobate[J]. *Nano Letters*, 2020, 20(12): 8608–8614
- [7] Zhang X T, He L Y, Gan X, et al. Quasi - bound states in the continuum enhanced second - harmonic generation in thin - film lithium niobate[J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2022, 16(9): 2200031
- [8] Hill S J. Inductively coupled plasma spectrometry and its applications (2nd edition)[M]. Oxford: John Wiley & Sons, 2006: 61–79
- [9] Guarino A, Poberaj G, Rezzonico D, et al. Electro-optically tunable microring resonators in lithium niobate[J]. *Nature Photonics*, 2007, 1(7): 407–410
- [10] Lin J, Leven A, Weimann N G, et al. Smooth and vertical-sidewall InP etching using Cl_2/N_2 inductively coupled plasma[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2004, 22(2): 510–512
- [11] Guilet S, Bouchoule S, Jany C, et al. Optimization of a $\text{Cl}_2\text{-H}_2$ inductively coupled plasma etching process adapted to nonthermalized InP wafers for the realization of deep ridge heterostructures[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2006, 24(5): 2381–2387
- [12] Wiczeorek A, Djara V, Peters F H, et al. Inductively coupled plasma deep etching of InP/InGaAsP in $\text{Cl}_2/\text{CH}_4/\text{H}_2$ based chemistries with the electrode at 20°C[J]. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 2012, 30(5): 051208